

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. November 2003 (20.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 03/095532 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 3/21, (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).
C09D 5/02, 7/12, 133/02
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04646 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Mai 2003 (02.05.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 102 21 010.1 11. Mai 2002 (11.05.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BREMSER, Wolfgang [DE/DE]; Am Brook 10, 48165 Münster (DE). STÜBBE, Winfried [DE/DE]; Niendamm 9, 48268 Greven (DE). WESTHOFF, Elke [DE/DE]; Bismarckstr. 6, 48565 Steinfurt (DE). NIEMEIER, Manuela [DE/DE]; Dr.-Metzger-Weg 2, 48317 Dremsteinfurt (DE). POPPE, Andreas [DE/DE]; Scheibenstr. 84, 48153 Münster (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: AQUEOUS DISPERSION OF INORGANIC NANOPARTICLES, METHOD FOR THE PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSION VON ANORGANISCHEN NANOPARTIKELN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to an aqueous dispersion having a pH-value of between 2 and 7, containing A) at least one swellable polymer or oligomer having anionic and/or potentially anionic functional groups, B) a surface-modified, cationically stabilised, inorganic nanoparticle of at least one type and C) at least one amphiphile. The invention also relates to the use thereof in the production of highly scratch-resistant coatings, moulded parts and self-supporting films.

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend: A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen, B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art und C) mindestens ein Amphiphil; und ihre Verwendung zur Herstellung von hochkratzfesten Beschichtungen, Formteilen und freitragenden Folien.

WO 03/095532 A1

BEST AVAILABLE COPY

Wässrige Dispersion von anorganischen Nanopartikeln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Gebiet der Erfindung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue wässrige Dispersion von anorganischen Nanopartikeln. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung wässriger Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln. Des weiteren betrifft die vorliegende

10 Erfindung die Verwendung der neuen wässrigen Dispersion von anorganischen Nanopartikeln für die Herstellung von Beschichtungen und Lackierungen sowie Formteilen, insbesondere optischen Formteilen, und freitragenden Folien.

15 Stand der Technik

Wässrige Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln, deren Oberfläche mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II:

20



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

S reaktive funktionelle Gruppe;

25

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

30

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R einbindiger organischer Rest;

o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

5 m + n

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

p eine ganze Zahl von 1 bis 6

10 m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

modifiziert sind, sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964 bekannt. Sie werden hergestellt, indem anorganische
15 Nanopartikel mit den Verbindungen II in wässriger Dispersion beschichtet werden, wonach man die durch die Hydrolyse und Kondensation entstandenen Alkohole destillativ entfernt.

Die bekannten wässrigen Dispersionen von oberflächenmodifizierten
20 anorganischen Nanopartikeln können als Beschichtungsstoffe zur Herstellung transparenter, kratzfester Beschichtungen verwendet werden.

Dabei weisen die bekannten Beschichtungen eine hohe Transparenz und eine gute Haftung auf sehr vielen Substraten auf. Sie sind aber
25 vergleichsweise spröde und können nicht in Schichtdicken > 30 µm hergestellt werden, weil dann Spannungsrisse auftreten. Außerdem enthaften die bekannten Beschichtungen vergleichsweise leicht nach der Belastung mit Wasser.

30 Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 832 947 A 2 sind Klarlacke bekannt, die anorganische Nanopartikel enthalten, deren Oberfläche

derart modifiziert ist, dass sie mit dem Bindemittel reagieren kann. Die Kratzfestigkeit der aus diesen Klarlacken hergestellten Klarlackierungen reicht aber an die Kratzfestigkeit der aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964 bekannten Beschichtungen nicht heran.

- 5 Außerdem enthalten die Klarlacke der europäischen Patentanmeldung große Mengen an organischen Lösemitteln, weswegen sie bei der Applikation und der Härtung große Mengen an flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) abgeben, was wirtschaftlich und ökologisch nachteilig ist.

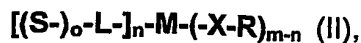
10

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 26 651.0 werden Beschichtungsstoffe beschrieben, die

- 15 (A) mindestens ein Bindemittel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen sowie (Co)Polymerisaten von olefinisch
20 ungesättigten Monomeren;

und

- 25 (B) Nanopartikel, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Nanopartikeln, die mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II:



30

worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- S reaktive funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit
aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung;
- L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;
- 5 X unabhängig voneinander Sauerstoffatom, Schwefelatom
oder $>NR^6$, mit R^6 = Wasserstoffatom oder Alkylgruppe mit 1
bis 4 Kohlenstoffatomen;
- 10 M Metallatom;
- R einbindiger organischer Rest;
- o eine ganze Zahl von 1 bis 5;
- 15 m 3 oder 4;
- n für $m = 3, 1$ oder 2 und
- 20 n für $m = 4, 1, 2$ oder 3;

modifiziert worden sind;

enthalten. Die Beschichtungsstoffe können (Meth)Acrylatcopolymerisate
25 als Bindemittel enthalten. Die (Meth)Acrylatcopolymerisate können neben
zahlreichen anderen Monomeren auch Monomere (b) der allgemeinen
Formel I:



worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der
5 Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen; einpolymerisiert enthalten.

- 10 Die Beschichtungsstoffe können konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Systeme, wässrige Systeme, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Beschichtungsstoffe (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Beschichtungsstoffe (Pulverlacke) oder im wesentlichen oder völlig
15 lösemittelfreie Pulverlacksuspensionen (Pulverslurries) sein. In den Beispielen wird indes nur ein konventioneller, organische Lösemittel enthaltender Klarlack beschrieben. Außerdem wird die elektrophoretische Mobilität der Bindemittel in einer wässrigen Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7 nicht angegeben.

20

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 15 592.1 werden von flüchtigen organischen Verbindungen freie oder im wesentlichen freie, wässrige Dispersionen beschrieben, die

- 25 (A) mindestens ein Copolymerisat, herstellbar durch zwei- oder mehrstufige radikalische Copolymerisation in einem wässrigen Medium von

- a) mindestens einem olefinisch ungesättigten Monomer,
30 ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus hydrophilen und hydrophoben olefinisch ungesättigten Monomeren, und

- b) mindestens einem vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenen olefinisch ungesättigten Monomer der allgemeinen Formel I

5



10

15

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

und

- 20 (B) hydrophile Nanopartikel

enthalten. Die Oberfläche der hydrophilen Nanopartikel ist aber nicht modifiziert.

25 **Aufgabe der vorliegenden Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue wässrige Dispersionen von oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr
30 länger aufweisen, sondern lagerstabil sind und Beschichtungen und Lackierungen sowie optische Formteile und freitragende Folien liefern, die

hochkratzfest, hochglänzend, flexibel, transparent und klar sind, wobei die Beschichtungen und die Lacke in Schichtdicken $>30\text{ }\mu\text{m}$ keine Spannungsrisse und keine Enthftung von den Substraten mehr zeigen.

- 5 Insbesondere war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue wässrige Dispersionen bereitzustellen, die einen hohen Gehalt an Nanopartikeln haben.

Die erfindungsgemäße Lösung

10

Demgemäß wurde die neue wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend

- (A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen
15 und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen Gruppen,

- (B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art und

20

- (C) mindestens ein Amphiphil,

gefunden, die im Folgenden als »erfindungsgemäße Dispersion« bezeichnet wird.

25

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

- Im Hinblick auf dem Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden
30 Erfindung zugrundelag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Dispersion gelöst werden konnte.

Da eine positive Oberflächenladung für eine Reihe von wässrigen Dispersionen von anorganischen Nanopartikeln (beispielsweise Böhmit und bestimmte Siliziumdioxid-Sole) essenziell ist, war es umso
5 überraschender, dass eine Kombination von kationisch stabilisierten, oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln mit anionisch stabilisierten Polymeren und Oligomeren zu lagerstabilen, wässrigen Dispersionen führt. Noch mehr überraschte, dass dies mit Hilfe von Copolymerisaten erzielt werden konnte, die in wässrigen Medien eines
10 pH-Wertes von 2 bis 7 leicht quellbar waren und daher eine gute elektrophoretische Mobilität aufwiesen. Insbesondere überraschte, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen einen besonders hohen Gehalt an Nanopartikeln aufwiesen.

15 Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die erfindungsgemäße Dispersion hat einen pH-Wert von 2 bis 7, vorzugsweise 2,5 bis 7 und insbesondere 3 bis 6,5. Seine Einstellung erfolgt durch Zugabe von anorganischen und/oder organischen Säuren,
20 die keine unerwünschten Reaktionen mit den Ausgangsprodukten und den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Dispersion eingehen, wie Fällungsreaktionen oder die Zersetzung von Nanopartikeln (B). Beispiele geeigneter Säuren sind Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure.

25 Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt er bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge
30 der erfindungsgemäßen Dispersion.

Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersion ist mindestens ein, insbesondere ein, quellbares Polymer oder Oligomer (A), insbesondere ein Polymer (A), mit anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen.

5

Hier und im Folgenden werden unter Polymeren Verbindungen verstanden, die im statistischen Mittel mehr als 10 Monomereinheiten im Molekül enthalten. Unter Oligomeren werden Verbindungen verstanden, die im statistischen Mittel 2 bis 15 Monomereinheiten im Molekül
10 enthalten. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 425, »Oligomere«, und Seite 464, »Polymere«, verwiesen.

Vorzugsweise werden die anionischen und potenziell anionischen
15 funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureestergruppen sowie Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-, Sulfatester- und Phosphatestergruppen, insbesondere Carbonsäure- und Carboxylatgruppen, ausgewählt.

20

Der Gehalt der Polymeren und Oligomeren (A) an anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere danach, wie viele dieser Gruppen erforderlich sind, um die Quellbarkeit der
25 Polymeren und Oligomeren (A) in wässrigen Medien eines pH-Wertes von 2 bis 7 sicherzustellen. Vorzugsweise entspricht der Gehalt einer Säurezahl von 5 bis 70, bevorzugt 6 bis 60, besonders bevorzugt 7 bis 50, ganz besonders bevorzugt 8 bis 40 und insbesondere 9 bis 30 mg KOH/g. Unter Festkörper wird hier und im folgenden die Summe der Bestandteile
30 verstanden, die die aus der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellten Beschichtungen, optischen Formteile und selbsttragenden Folien bilden.

Vorzugsweise weisen die quellbaren Polymeren und Oligomeren (A) bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $\leq -0,5$, bevorzugt $\leq -2,0$ ($\mu\text{m/s}/(\text{V/cm})$), auf. Die elektrophoretische Mobilität kann mit Hilfe der Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt. Dabei kann als Messgerät der Zetasizer® 3000 der Firma Malvern angewandt werden. Es kommen aber auch mikroelektrophoretische (mikroskopische) Messverfahren in Betracht.

10 Vorzugsweise werden die Polymeren und Oligomeren (A) aus der Gruppe der Copolymerisate, die durch die zwei- oder mehrstufige, kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen oder einem organischen, insbesondere in einem wässrigen, Medium erhältlich sind, wobei man

15

(1) in einer ersten Stufe

(a) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer, insbesondere mindestens ein Monomer, das mindestens eine, insbesondere eine, anionische und/oder potenziell anionische und/oder nicht-ionische hydrophile funktionelle Gruppe im Molekül enthält, und

20

(b) mindestens ein vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer der allgemeinen Formel I

25



30

worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder

5 unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-,
Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl- Arylalkyl-
oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, dass
mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für
substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder
Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder
unsubstituierte Arylreste, stehen;

10 copolymerisiert, wonach man

(2) in einer zweiten Stufe mindestens ein weiteres Monomer (a),
vorzugsweise mindestens ein Monomer (a), das keine anionischen
und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen
hydrophilen funktionellen Gruppen enthält, in der Gegenwart des in
15 der ersten Stufe gebildeten Copolymerisats nach Zugabe geringer
Mengen oder ohne Zugabe von radikalischen Initiatoren
(co)polymerisiert;

ausgewählt.

20

Beispiele gut geeigneter Monomere (a), enthaltend die vorstehend
beschriebenen anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen
Gruppen, sind Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure,
Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
25 olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
oder Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester,
Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder
Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, insbesondere Acrylsäure
und Methacrylsäure.

30

Neben den vorstehend beschriebenen, anionische und/oder potenziell anionische funktionelle Gruppen enthaltenden Monomeren (a) oder an Stelle von diesen können noch hydrophile Monomere (a), die nicht-ionische hydrophile Gruppen enthalten, verwendet werden. Bevorzugte hydrophile Gruppen sind Polyethylenoxidgruppen, vorzugsweise oligomere Polyethylenoxidgruppen bis zu einem Molekulargewicht von 400 Dalton. Der Gehalt solcher Gruppen in den Copolymerisaten (A) kann sehr breit variieren und orientiert sich vorzugsweise an der vorhandenen molaren Menge der anionischen und/oder potenziell anionischen Gruppen.

Beispiele gut geeigneter hydrophiler Monomere (a) mit funktionellen Gruppen dieser Art sind omega-Hydroxy- oder omega-Methoxy-polyethylenoxid-1-yl-, omega-Methoxy-polypropylenoxid-1-yl-, oder omega-Methoxy-poly(ethylenoxid-co-polypropylenoxid)-1-yl-acrylat oder -methacrylat.

Darüber hinaus können noch Monomere (a) eingesetzt werden, die keine potenziell anionische und/oder anionische und keine nichtionische hydrophile Gruppen enthalten. Diese Monomeren (a) können hydrophob sein.

Zu den Begriffen »hydrophil« und »hydrophob« wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 294, »Hydrophilie«, und Seiten 294 und 295, »Hydrophobie«, verwiesen.

Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere (a) dieser Art sind

(1) im wesentlichen säuregruppenfreien Ester olefinisch ungesättigter Säuren, wie (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-,

- Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat, -methacrylat, -crotonat, -ethacrylat oder -vinylphosphonat oder vinylsulfonat; cycloaliphatische (Meth)acrylsäure-, Crotonsäure-, Ethacrylsäure-, Vinylphosphonsäure- oder Vinylsulfonsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat, -crotonat, -ethacrylat, -vinylphosphonat oder vinylsulfonat. Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäure-, Crotonsäure- oder Ethacrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylolpropantri(meth)acrylat; oder Pentaerythritetra(meth)acrylat sowie die analogen Ethacrylate oder Crotonate enthalten. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;
- (2) Monomere, die mindestens eine Hydroxylgruppe oder Hydroxymethylaminogruppe pro Molekül tragen und im wesentlichen säuregruppenfrei sind, wie
- Hydroxyalkylester von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Hydroxyalkylester der Acrylsäure,

- 5 Methacrylsäure und Ethacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat oder -ethacrylat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. 10 epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern;
- olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
- 15 Allylether von Polyolen wie Trimethylolpropanmonoallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Die höherfunktionellen Monomeren (1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung 20 der Copolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen;
- 25 Umsetzungsprodukte von alpha,beta-olefinisch Carbonsäuren mit Glycidylestern einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül. Die Umsetzung der Acryl- oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären alpha-Kohlenstoffatom kann 30 vorher, während oder nach der Polymerisationsreaktion erfolgen. Bevorzugt wird als Komponente (a1) das

Umsetzungsprodukt von Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester der Versatic®-Säure eingesetzt. Dieser Glycidylester ist unter dem Namen Cardura® E10 im Handel erhältlich. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 605 und 606, verwiesen;

- Formaldehydaddukte von Aminoalkylestern von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren und von alpha,beta-ungesättigten Carbonsäureamiden, wie N-Methylol- und N,N-Dimethylol-aminoethylacrylat, -aminoethylmethacrylat, -acrylamid und -methacrylamid; sowie

- Acryloxysilangruppen und Hydroxylgruppen enthaltende olefinisch ungesättigte Monomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Zwischenprodukts mit einer alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure, oder ihren Hydroxyalkylestern;

(3) Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie die Vinylester der Versatic®-Säure, die unter der Marke VeoVa® vertrieben werden;

(4) cyclische und/oder acyclische Olefine, wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cyclopentadien und/oder Dicyclopentadien;

(5) Amide von alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-

Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Dipropyl, N-Butyl-, N,N-Dibutyl- und/oder N,N-Cyclohexyl-methyl-(meth)acrylsäureamid;

- 5 (6) Epoxidgruppen enthaltenden Monomere, wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure;
- (7) vinylaromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, Vinyltoluol oder alpha-Äkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol;
- 10 (8) Nitrile, wie Acrylnitril oder Methacrylnitril;
- (9) Vinylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vinylhalogeniden wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendichlorid, Vinylidendifluorid; Vinylamiden, wie N-Vinylpyrrolidon; Vinylethern wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und Vinylcyclohexylether; sowie Vinylestern wie Vinylacetat, Vinylpropionat, und Vinylbutyrat;
- 15 (10) Allylverbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allylethern und -estern, wie Propylallylether, Butylallylether, Ethylenglykoldiallylether Trimethylolpropantriallylether oder Allylacetat oder Allylpropionat; was die höherfunktionellen Monomere betrifft, gilt das vorstehend Gesagte sinngemäß;
- 25 (11) Siloxangruppen enthaltende Monomere, wie Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO); und
- (12) Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen,
- 30

wie Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A 1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A 1 in den Spalten 3 bis 7, der EP 0 358 153 B 1 auf den Seiten 3 bis 6, in der US 4,754,014 A 1 in den Spalten 5 bis 9, in der DE 44 21 823 A 1 oder in der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind; und

Als Monomere (b) werden Verbindungen der allgemeinen Formel I verwendet.

In der allgemeinen Formel I stehen die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, mit der Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen.

25

Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

30

Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind Methylencyclohexan, Ethylencyclohexan oder Propan-1,3-diyl-cyclohexan.

Beispiele geeigneter Cycloalkylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl.

Beispiele geeigneter Alkylarylreste sind Benzyl oder Ethylen- oder Propan-1,3-diyl-benzol.

Beispiele geeigneter Cycloalkylarylreste sind 2-, 3-, oder 4-Phenylcyclohex-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl.

Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl.

Die vorstehend beschriebenen Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können substituiert sein. Hierzu können elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste verwendet werden.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Chlor und Fluor, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, partiell oder vollständig halogenierte, insbesondere chlorierte und/oder fluorierte, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- und Arylcycloalkylreste, inclusive der vorstehend beispielhaft genannten, insbesondere tert.-Butyl-, Aryloxy-, Alkyloxy- und Cycloalkyloxyreste, insbesondere Phenoxy, Naphthoxy, Methoxy, Ethoxy,

Propoxy, Butyloxy oder Cyclohexyloxy; Arylthio-, Alkylthio- und Cycloalkylthioester, insbesondere Phenylthio, Naphthylthio, Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Butylthio oder Cyclohexylthio; und/oder Hydroxylgruppen.

5

Beispiele für erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendete Monomere (b) sind 1,1-Diphenylethylen, 1,1-Dinaphthalinethylen, cis- oder trans- Stilben oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol).

- 10 Erfindungsgemäß können die Monomeren (b) einzeln oder als Gemisch aus mindestens zwei Monomeren (b) verwendet werden.

Hinsichtlich der Reaktionsführung und der Eigenschaften der resultierenden Copolymerisate (A) ist 1,1-Diphenylethylen von ganz
15 besonderem Vorteil und wird deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

Jedes der vorstehend genannten Monomeren mit anionischen und/oder potenziell anionischen funktionellen Gruppen (a) kann für sich alleine mit
20 dem Monomeren (b) polymerisiert werden. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, mindestens ein weiteres Monomeres (a), das frei ist von diesen funktionellen Gruppen, zu verwenden, weil hierdurch das Eigenschaftsprofil der in der Stufe (1) resultierenden Copolymerisate in besonders vorteilhafter Weise sehr breit variiert und dem jeweiligen
25 Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Dispersionen ganz gezielt angepaßt werden kann. Vorzugsweise werden die Monomeren (a) so ausgewählt, dass das Eigenschaftsprofil der Copolymerisate (A) im wesentlichen von den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatmonomeren (a) bestimmt wird, wobei die Monomeren (a), die
30 anderen Monomerklassen entstammen, dieses Eigenschaftsprofil in vorteilhafter Weise breit und gezielt variieren. Insbesondere können in

dieser Weise in die Copolymerisate (A) funktionelle Gruppen eingebaut werden, durch die die Copolymerisate (A) hydrophil werden, so dass sie in wässrigen Medien dispergiert oder gelöst werden können. Außerdem können reaktive funktionelle Gruppen eingebaut werden, die mit den
5 nachstehend beschriebenen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) in den nachstehend beschriebenen Verbindungen II thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Außerdem können funktionelle Gruppen eingebaut werden, die den Copolymerisaten (A) selbstvernetzende Eigenschaften verleihen wie N-Methylol- oder N-
10 Alkoxymethyl- oder N-Methylolethergruppen. Nicht zuletzt können in die Copolymerisate (A) mindestens eine der nachstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen (S 1) eingebaut werden, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, die mit den in den nachstehend beschriebenen Verbindungen II gegebenenfalls
15 vorhandenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen reagieren können. Selbstverständlich können beide Arten von reaktiven funktionellen Gruppen (S 1) und (S 2) in die Copolymerisate (A) eingebaut werden. Die betreffenden Copolymerisate (A) sind dann thermisch und mit aktinischer Strahlung härter, was von der Fachwelt auch als Dual-Cure bezeichnet
20 wird.

Hier und im Folgenden wird unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und
25 Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, verstanden.

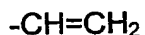
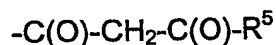
Das Copolymerisat (A) kann somit mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, reaktive funktionelle Gruppen (S 2) enthalten, welche mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) der
30 nachstehend beschriebenen Verbindungen II thermische Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die reaktiven funktionellen

Gruppen können dabei über die Monomeren (a) in die Copolymerisate (A) eingebracht oder nach deren Synthese durch polymeranaloge Reaktionen eingeführt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die reaktiven funktionellen Gruppen (S 2) keine unerwünschten Reaktionen miteinander
5 oder mit dem wässrigen Medium eingehen, wie beispielsweise eine unerwünschte Salzbildung, die Bildung unlöslicher Niederschläge oder eine vorzeitige Vernetzung, was alles die Stabilität der erfindungsgemäße Dispersion nachteilig beeinflusst.

- 10 Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (S 2), welche Vernetzungsreaktionen eingehen, sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R^5 für substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-,
15 Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste. Beispiele geeigneter Reste dieser Art sind die vorstehend bei den Resten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 aufgeführten.

Übersicht: Beispiele komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen (S 2)

<u>Copolymerisat (A) und Verbindung II</u>	
5	oder
<u>Verbindung II und Copolymerisat (A)</u>	
-SH	-C(O)-OH
10 -OH	-C(O)-O-C(O)-
	-NH-C(O)-OR ⁵
	-CH ₂ -OH
15	-CH ₂ -O-CH ₃
	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁵) ₂
20	-NH-C(O)-CH(-C(O)OR ⁵)(-C(O)-R ⁵)
	>Si(OR ⁵) ₂
<hr/>	
25	O
-C(O)-OH	-CH-CH ₂
<hr/>	
30 -O-C(O)-CR ⁵ =CH ₂	-OH



5

Vorzugsweise werden die Copolymerisate (A) hergestellt, indem man in einer ersten Stufe (1) mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einem Monomer (a), das mindestens eine potenziell anionische oder anionische funktionelle Gruppe enthält, zu einem Copolymerisat oder einem Makroinitiator umsetzt. Dieses Copolymerisat oder dieser Makroinitiator wird dann nach seiner Isolierung oder unmittelbar in der Reaktionsmischung, vorzugsweise unmittelbar in der Reaktionsmischung, in mindestens einer weiteren Stufe (2) mit mindestens einem weiteren Monomer (a), das keine potenziell anionische, anionische oder nichtionische hydrophile Gruppen enthält, vorzugsweise einem hydrophoben Monomeren (a), unter radikalischen Bedingungen umgesetzt.

Bevorzugt wird die Umsetzung in der Stufe (2) nach der Zugabe einer geringen Menge oder ohne Zugabe eines Initiators der radikalischen Polymerisation durchgeführt. Unter geringen Mengen sind Mengen zu verstehen, die unterhalb der Mengen an Initiatoren liegen, wie sie in der Stufe (1) jeweils eingesetzt wurden. Dies bedeutet, dass Umsetzung in der Stufe (2) in völliger Abwesenheit eines Initiators durchgeführt oder durch die Reste des in der Stufe (1) eingesetzten Initiators oder durch einen in der vergleichbaren Menge zugesetzten Initiator initiiert und durchgeführt werden kann.

Dabei können aber die Stufen (1) und (2) auch in einem Reaktor nacheinander durchgeführt werden. Hierzu wird zunächst das Monomer (b) mit mindestens einem Monomeren (a) vollständig oder teilweise in

Abhängigkeit von der gewünschten Anwendung und den gewünschten Eigenschaften umgesetzt, wonach mindestens ein weiteres Monomer (a) hinzugegeben und radikalisch polymerisiert wird. In einer weiteren Ausführungsform werden von Anfang an mindestens zwei Monomere (a) eingesetzt, wobei das Monomer (b) zunächst mit einem der mindestens zwei Monomeren (a) reagiert und anschließend das resultierende Copolymerisat oberhalb eines bestimmten Molekulargewichts auch mit dem oder den weiteren Monomeren (a) reagiert.

- 10 Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis des in der ersten Stufe (1) gebildeten Copolymerisats oder Makroinitiators zu dem oder den weiteren Monomer(en) (a) der weiteren Stufe(n) (2) bei 1 : 25 bis 5 : 1, bevorzugt 1 : 22 bis 4 : 1, besonders bevorzugt 1 : 18 bis 3 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 16 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 15 bis 1 : 1.

15

Je nach Reaktionsführung ist es dabei möglich, Copolymerisate (A) mit Block-, Multiblock-, Gradienten(co)polymer-, Stern- und Verzweigungsstrukturen, die ggf. auch an den Endgruppen funktionalisiert sind, herzustellen.

20

- Als Beispiele für die in der ersten Stufe (1) einsetzbaren Initiatoren der radikalischen Polymerisation werden genannt: Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Weitere
- 25 Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethylhexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Kalium-, Natrium- oder Ammoniumperoxodisulfat; Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether; oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Weitere
- 30 Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A1, Seite 3, Zeile 49, bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

Vorzugsweise werden in der Stufe (1) vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und (b) sowie des Initiators, besonders bevorzugt 0,5 bis 50 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 und insbesondere 2 bis 15 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis von Initiator zu den Monomeren (b) 4 : 1 bis 1 : 4, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere 2 : 1 bis 1 : 2. Weitere Vorteile resultieren, wenn der Initiator innerhalb der angegebenen Grenzen im Überschuß eingesetzt wird.

Die zwei- oder mehrstufige radikalische Copolymerisation bzw. Copolymerisation wird vorzugsweise in einem wässrigen Medium durchgeführt.

Das wässrige Medium enthält im wesentlichen Wasser. Hierbei kann das wässrige Medium in untergeordneten Mengen gelöste feste, flüssige oder gasförmige, nieder- und/oder hochmolekulare Stoffe, insbesondere Basen, enthalten, sofern diese nicht die Copolymerisation in negativer Weise beeinflussen oder gar hemmen und/oder zur Emission flüchtiger organischer Verbindungen führen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter dem Begriff „untergeordnete Menge“ eine Menge zu verstehen, welche den wässrigen Charakter des wässrigen Mediums nicht aufhebt. Bei dem wässrigen Medium kann es sich aber auch um reines Wasser handeln.

Beispiele geeigneter Basen sind niedermolekulare Basen wie Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Diethanolamin, Triethanolamin, Mono-

, Di- und Triethylamin, und/oder Dimethylethanolamin, insbesondere Ammoniak und/oder Di- und/oder Triethanolamin.

Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn das in der Stufe (1) eingesetzte
5 wässrige Medium mindestens die Gesamtmenge, insbesondere die Gesamtmenge, des wässrigen Mediums bildet, in dem das Copolymerisat (A) nach seiner Herstellung dispergiert vorliegt.

Erfindungsgemäß ist es des weiteren von Vorteil, wenn das wässrige
10 Medium das in der Stufe (1) gebildete Copolymerisat in einer Menge von, bezogen auf die Gesamtmenge von wässrigem Medium und Copolymerisat, 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% enthält.

15 Als Reaktoren für die (Co)Polymerisationsverfahren kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in den Patentschriften DE 198 28 742 A 1 oder EP 0 498 583 A 1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9,
20 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht. Vorzugsweise wird die radikalische Copolymerisation in Rührkesseln oder Taylorreaktoren, durchgeführt, wobei die Taylorreaktoren so ausgelegt werden, dass auf der gesamten Reaktorlänge die Bedingungen der Taylorströmung erfüllt sind, selbst wenn sich die kinematische Viskosität
25 des Reaktionsmediums aufgrund der Copolymerisation stark ändert, insbesondere ansteigt (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 28 742 A 1).

Die Copolymerisation wird vorteilhafterweise bei Temperaturen oberhalb
30 der Raumtemperatur und unterhalb der niedrigsten Zersetzungstemperatur der jeweils verwendeten Monomeren

durchgeführt, wobei bevorzugt ein Temperaturbereich von 10 bis 150, ganz besonders bevorzugt 50 bis 120 und insbesondere 55 bis 110 °C gewählt wird.

- 5 Bei Verwendung besonders leicht flüchtiger Monomere (a) und/oder (b) kann die Copolymerisation auch unter Druck, vorzugsweise unter 1,5 bis 3.000 bar, bevorzugt 5 bis 1.500 und insbesondere 10 bis 1.000 bar durchgeführt werden.
- 10 Hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung ist das Copolymerisat (A) keinerlei Beschränkungen unterworfen. Vorteilhafterweise wird aber die Copolymerisation so geführt, dass ein Verhältnis M_w/M_n , gemessen mit Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Standard, von ≤ 4 , bevorzugt ≤ 2 und insbesondere $\leq 1,5$ sowie in
- 15 einzelnen Fällen auch $\leq 1,3$ resultiert. Die Molekulargewichte der Copolymerisate (A) sind durch die Wahl des Verhältnisses von Monomer (a) zu Monomer (b) zu radikalischem Initiator in weiten Grenzen steuerbar. Dabei bestimmt insbesondere der Gehalt an Monomer (b) das Molekulargewicht, und zwar derart, dass je größer der Anteil an Monomer
- 20 (b) ist, desto geringer ist das erhaltene Molekulargewicht.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an dem Copolymerisat (A) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise ist das Copolymerisat (A) in der

25 erfindungsgemäßen Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C), 1 bis 30 Gew.-% enthalten.

Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersion

30 sind oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel (B) mindestens einer Art, insbesondere einer Art.

Vorzugsweise werden die zu modifizierenden Nanopartikel aus der Gruppe, bestehend aus Haupt- und Nebengruppen-Metallen und deren Verbindungen ausgewählt. Bevorzugt werden die Haupt- und
5 Nebengruppen-Metalle aus Metallen der dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente sowie den Lanthaniden ausgewählt. Besonders bevorzugt werden Bor, Aluminium, Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink, Titan, Zirkonium, Hafnium,
10 Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram und Cer, insbesondere Aluminium, Silizium, Silber, Cer, Titan und Zirkonium eingesetzt.

Vorzugsweise handelt es sich bei den Verbindungen der Metalle um die Oxide, Oxidhydrate, Sulfate oder Phosphate.

15

Bevorzugt werden Silber, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid und Mischungen hiervon, besonders bevorzugt Silber, Ceroxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxidhydrat und Mischungen hiervon, ganz besonders bevorzugt
20 Aluminiumoxidhydrat und insbesondere Böhmit verwendet.

Vorzugsweise weisen die zu modifizierenden Nanopartikel eine Primärpartikelgröße < 50 , bevorzugt 5 bis 50, insbesondere 10 bis 30 nm, auf.

25

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Nanopartikel (B) bzw. deren Oberfläche sind mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II:

30



modifiziert.

In der allgemeinen Formel II haben die Indizes und der Variablen die folgende Bedeutung:

5

S reaktive funktionelle Gruppe;

L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;

10 H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;

M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;

R einbindiger organischer Rest;

15

o eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere 1;

$m + n$

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6, insbesondere 3 oder 4;

20

p eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4;

m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3,

25

insbesondere 1, speziell $m = 1$ und $n = 0$.

Dabei kann die Modifizierung durch physikalische Adsorption der Verbindungen II an die Oberfläche der unmodifizierten Nanopartikel und/oder durch chemische Reaktion der Verbindungen II mit geeigneten reaktiven funktionellen Gruppen an der Oberfläche der unmodifizierten

30

Nanopartikel erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Modifizierung über chemische Reaktionen.

Beispiele geeigneter Metalle M sind die vorstehend beschriebenen.

5

Vorzugsweise wird die reaktive funktionelle Gruppe S aus der Gruppe, bestehend aus (S 1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und (S 2) reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte Reaktionen eingehen, ausgewählt. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (S 2) sind die vorstehend beschriebenen, insbesondere Epoxidgruppen.

15 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor -oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt
25 verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte reaktive Gruppe (S 1)
30 eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen

konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe (S 1) vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei Doppelbindungen, insbesondere eine
5 Doppelbindung, zu verwenden.

Die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen können über Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen oder Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-,
10 Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-, Sulfonsäureamid-, Imid-, Urethan-, Hydrazid-, Hamstoff-, Thiohamstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-,
15 Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere aber über Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, Carbonsäureestergruppen und Ethergruppen, mit der verknüpfenden Gruppe L verbunden sein.

Besonders bevorzugte reaktive funktionelle Gruppen (S 1) sind daher
20 (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen,
25 insbesondere aber Methacrylatgruppen (S 1).

Die Variable H steht für eine hydrolysierbare einbindige Gruppe oder für ein hydrolysierbares Atom.

30 Beispiele geeigneter hydrolysierbarer Atome sind Wasserstoffatome und Halogenatome, insbesondere Chlor- und Bromatome.

Vorzugsweise werden die hydrolysierbaren einbindigen Gruppen verwendet. Beispiele geeigneter Gruppen dieser Art sind Gruppen der allgemeinen Formel III:

5



In der allgemeinen Formel III steht die Variable X für ein Sauerstoffatom, Schwefelatom und/oder eine Gruppe >NR^6 , worin R^6 eine
10 Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl und n-Butyl, bedeutet. Bevorzugt steht X für ein Sauerstoffatom.

R steht für einen einbindigen organischen Rest. Der einbindige Rest R kann substituiert oder unsubstituiert sein; vorzugsweise ist er
15 unsubstituiert. Er kann aromatisch, aliphatisch oder cycloaliphatisch sein. Ein einbindiger Rest R wird dann als aromatisch angesehen, wenn X direkt mit dem aromatischen Rest verbunden ist. Diese Regel ist sinngemäß auf die aliphatischen und cycloaliphatischen Reste anzuwenden. Vorzugsweise werden lineare oder verzweigte,
20 insbesondere lineare, aliphatische Reste eingesetzt. Bevorzugt sind niedrigere aliphatische Reste, besonders bevorzugt die vorstehend beschriebenen aliphatischen Reste R^1 . Von diesen werden die Methylgruppen oder die Ethylgruppen ganz besonders bevorzugt verwendet.

25

Die Variable L steht für eine mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, organische verknüpfende Gruppe.

Beispiele geeigneter zweibindiger organischer verknüpfender Gruppen L
30 sind gegebenenfalls Heteroatome enthaltende, aliphatische, aromatische,

cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische
Kohlenwasserstoffreste, wie

- (1) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare
5 oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 3 bis
30, bevorzugt 3 bis 20 und insbesondere 3 Kohlenstoffatomen, die
innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten
können, insbesondere Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen,
Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl,
10 Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-
1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-
1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-
1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen,
Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen,
15 Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-
bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl),
Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-1,3-
bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl);
- 20 (2) substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare
oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Oxalkandiyl-Reste mit 3 bis
30, bevorzugt 3 bis 20 und insbesondere 3 bis 6
Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch
cyclische Gruppen enthalten können, insbesondere Oxapropan-1,4-
25 diyl, Oxabutan-1,5-diyl, Oxapentan-1,5-diyl, Oxahexan-1,7-diyl oder
2-Oxapentan-1,5-diyl;
- (3) zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen
der Formel $-(\text{-CO-(CHR}^7\text{)})_r\text{-CH}_2\text{-O-})\text{-}$ aus. Hierbei ist der Index r
30 bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^7 = Wasserstoff, ein Alkyl-,

Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome;

- 5 (4) lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten;
- 10 (5) lineare Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste, die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste;
- 15 (6) Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylen, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylen, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylen; oder
- 20 (7) Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopentan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder 25 Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl.

Besonders bevorzugt werden die verknüpfenden Gruppen L (1) und L (2),
30 ganz besonders bevorzugt Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Oxapropan-1,4-diyl oder 2-

Oxapentan-1,5-diyl und insbesondere Trimethylen, Oxapropan-1,4-diyl oder 2-Oxapentan-1,5-diyl verwendet.

In der allgemeinen Formel II steht die Variable o für eine ganze Zahl von 1
5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4, bevorzugt 1 bis 3 und besonders bevorzugt 1 und 2. Insbesondere ist o gleich 1.

Die Verbindungen II können auch in komplexierter Form eingesetzt werden, wie dies beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung
10 WO 99/52964, Seite 8, Zeilen 12 bis 20, beschrieben wird.

Die Verbindungen II sind üblich und bekannt und zu einem großen Teil im Handel erhältlich. Gut geeignete Verbindungen II sind beispielsweise aus der

15

- internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 6, Zeile 1, bis Seite 8, Zeile 20,
- der deutschen Patentanmeldung DE 197 26 829 A 1, Spalte 2,
20 Zeile 27, bis Spalte 3, Zeilen 38,
- der deutschen Patentanmeldung DE 199 10 876 A 1, Seite 2, Zeile 35, bis Seite 3, Zeile 12,
- 25 - der deutschen Patentanmeldung DE 38 28 098 A 1, Seite 2, Zeile 27, bis Seite 4, Zeile 43, oder
- der europäischen Patentanmeldung EP 0 450 625 A 1, Seite 2, Zeile 57, bis 5, Zeile 32,

30

bekannt.

Methodisch gesehen bietet die Modifizierung der Oberfläche der Nanopartikel keine Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren, die beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 10, Zeile 22, bis Seite 11, Zeile 17, und Beispiele 1 bis 20, Seite 14, Zeile 10, bis Seite 20 Zeile 24, oder aus der deutschen Patentanmeldung DE 197 26 829 A 1, Beispiele 1 bis 6, Spalte 5, Zeile 63, bis Spalte 8, Zeile 38, bekannt sind. Vorzugsweise werden die dort angegebenen Mengenverhältnisse von Verbindungen II zu unmodifizierten Nanopartikeln angewandt.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an den oberflächenmodifizierten, anorganischen Nanopartikeln (B) kann breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise sind die Nanopartikel (B) in der erfindungsgemäßen Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C), 60 bis 98 Gew.-% enthalten.

Der weitere wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen Dispersion ist mindestens ein Amphiphil (C).

Amphiphile sind bekanntermaßen Moleküle, die sowohl hydrophile als auch lipophile Eigenschaften haben (vgl. Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 9. Auflage, 1989, Band 1, Seite 176, »Amphiphil«).

Vorzugsweise werden die Amphiphile aus der Gruppe, bestehend aus Monoalkoholen, insbesondere Monoalkoholen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, und aliphatischen Polyolen, insbesondere Diolen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt.

Beispiel gut geeigneter Monoalkohole sind Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, Neopentylalkohol oder n-Hexanol.

5 Beispiele geeigneter Diole sind Propylenglykol, Trimethylenglykol, Butylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol und die stellungsisomeren Diethyloctandiole, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 198 09 643 A 1 bekannt sind.

10 Besonders bevorzugt werden Propanol, Isopropanol, Butanol oder Isobutanol verwendet.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an den Amphiphilen (C) kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des
15 Einzelfalls. Vorzugsweise sind die Amphiphile (C) in den erfindungsgemäßen Dispersion in einer Menge von, bezogen auf die Summe der wesentlichen Bestandteile (A), (B) und (C), 1 bis 10 Gew.-% enthalten.

20 Außer den vorstehend beschriebenen wesentlichen Bestandteilen kann die erfindungsgemäße Dispersion noch weitere lackübliche Bestandteile enthalten.

Es ist indes ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen
25 Dispersion, dass sie auch ohne Vernetzungsmittel oder Additive hervorragende Beschichtungen und Lackierungen sowie optische Formteile und selbsttragende Folien liefert.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersion erfordert keine
30 methodischen Besonderheiten, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden der Herstellung wässriger Dispersionen durch

Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Ulrturrax, In-line-Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.

- 5 Die erfindungsgemäße Dispersion dient der Herstellung der erfindungsgemäßen Lackierungen und Beschichtungen auf grundierten oder ungrundierten Substraten. Außerdem kommt sie für alle Verwendungszwecke, die in der internationalen Patentanmeldung WO 99/52964, Seite 12, Zeile 10, bis Seite 14, Zeile 4, beschrieben werden, in
10 Betracht, insbesondere für die Herstellung von optischen Formteilen und selbsttragende Folien.

- Als Substrate kommen alle zu lackierenden Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Lackierungen unter Anwendung von
15 Hitze oder Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht. Geeignete Substrate bestehen beispielsweise aus Metallen, Kunststoffen, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunden, Leder, Glas, Glasfasern, Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundenen Baustoffen, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie
20 Verbunden dieser Materialien. Die Oberflächen dieser Materialien können bereits vorlackiert oder vorbeschichtet sein.

- Demgemäß ist die erfindungsgemäße Dispersion für das Lackieren von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im Innen-
25 und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten
30 von Hohlglasartikeln besonders gut geeignet.

- Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in
- 5 Betracht.
- Mit der erfindungsgemäßen Beschichtung können auch grundierte oder nicht grundierte Kunststoffe wie z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE,
- 10 PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) sowie deren Polymerblends oder die mit diesen Kunststoffen hergestellten faserverstärkten Kompositamaterialien lackiert werden.
- 15 Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substratoberflächen können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.
- 20 Besondere Vorteile zeigen die erfindungsgemäße Dispersion und die erfindungsgemäßen Beschichtungen in der Automobilserien- und Reparaturlackierung als klare und transparente, hochkratzfeste, hochglänzende flexible, säure- und wasserbeständige, fest haftende, steinschlagfeste Klarlackierungen im Rahmen farb- und/oder
- 25 effektgebender Mehrschichtlackierungen.
- Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen können in unterschiedlicher erfindungsgemäßer Weise hergestellt werden.
- 30 Eine erste bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf das Substrat,
- 5 (II) Trocknen der Basislackschicht,
- (III) Herstellen einer Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und
- 10 (IV) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).
- 15 Diese Variante bietet insbesondere bei der Lackierung von Kunststoffen besondere Vorteile und wird deshalb hier besonders bevorzugt angewandt.

Eine zweite bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen
20 Lackierverfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,
- 25 (II) Härtung der Füllerlackschicht, wodurch die Füllerlackierung resultiert,
- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerlackierung,
- 30 (IV) Trocknen der Basislackschicht,

- (V) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und

5

- (VI) gemeinsame Härtung der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).

10

Eine dritte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- (I) Herstellen einer Füllerlackschicht durch Applikation eines Füllers auf das Substrat,

15

- (II) Trocknung der Füllerlackschicht,

- (III) Herstellen einer Basislackschicht durch Applikation eines Wasserbasislacks auf die Füllerlackschicht,

20

- (IV) Trocknen der Basislackschicht,

- (V) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und

25

- (VI) gemeinsame Härtung der Füllerlackschicht, der Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die Füllerlackierung, die Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (erweitertes Nass-in-nass-Verfahren).

30

Eine vierte bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Lackierverfahrens umfasst die Verfahrensschritte:

- 5 (I) Abscheiden einer Elektrotauchlackschicht auf dem Substrat,
- (II) Trocknen der Elektrotauchlackschicht,
- 10 (II) Herstellen einer ersten Basislackschicht durch Applikation eines ersten Basislacks auf der Elektrotauchlackschicht,
- (III) gemeinsame Härtung der Elektrotauchlackschicht und der ersten Basislackschicht, wodurch die Elektrotauchlackierung und die erste Basislackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren,
- 15 (IV) Herstellen einer zweiten Basislackschicht durch Applikation eines zweiten Basislacks auf die erste Basislackierung,
- (V) Trocknen der zweiten Basislackschicht,
- 20 (VI) Herstellen der erfindungsgemäßen Klarlackschicht durch Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion auf die Basislackschicht und
- 25 (VII) gemeinsame Härtung der zweiten Basislackschicht und der erfindungsgemäßen Klarlackschicht, wodurch die zweite Basislackierung und die erfindungsgemäße Klarlackierung resultieren (Nass-in-nass-Verfahren).

Die drei letztgenannten Varianten bieten insbesondere bei der Erstlackierung von Automobilkarosserien besondere Vorteile und werden deshalb hier ganz besonders bevorzugt angewandt.

- 5 Es ist ganz besonderer Vorteil der aus der erfindungsgemäßen Dispersion hergestellten Beschichtungen, dass sie auch auf bereits ausgehärteten Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Basislackierungen oder üblichen und bekannten Klarlackierungen hervorragend haften, so dass sie sich ausgezeichnet für die Autoreparaturlackierung oder die
- 10 Kratzfestausrüstung von exponierten Stellen von lackierten Automobilkarosserien eignen.

Die Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z.B. Spritzen, Rakeln, Streichen,

15 Gießen, Tauchen, Tränken, Träufeln oder Walzen erfolgen. Dabei kann das zu beschichtende Substrat als solches ruhen, wobei die Applikationseinrichtung oder -anlage bewegt wird. Indes kann auch das zu beschichtende Substrat, insbesondere ein Coil, bewegt werden, wobei die Applikationsanlage relativ zum Substrat ruht oder in geeigneter Weise

20 bewegt wird.

Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftrag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation

25 wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen. Die Applikationen kann bei Temperaturen von max. 70 bis 80 °C durchgeführt werden, so dass geeignete Applikationsviskositäten erreicht werden, ohne dass bei der kurzzeitig einwirkenden thermischen Belastung eine Veränderung oder Schädigungen der erfindungsgemäßen Dispersion und ihres

30 gegebenenfalls wiederaufzubereitenden Overspray eintreten. So kann das

Heißspritzen so ausgestaltet sein, dass die erfindungsgemäße Dispersion nur sehr kurz in der oder kurz vor der Spritzdüse erhitzt wird.

Die für die Applikation verwendete Spritzkabine kann beispielsweise mit
5 einem gegebenenfalls temperierbaren Umlauf betrieben werden, der mit einem geeigneten Absorptionsmedium für den Overspray, z. B. der erfindungsgemäßen Dispersion selbst, betrieben wird.

Im allgemeinen werden die Elektrotauchlackschicht, Füllerlackschicht,
10 Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Nassschichtdicke appliziert, dass nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Elektrotauchlackierung liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 70, vorzugsweise 10 bis 60, besonders bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere
15 15 bis 45 μm ; im Falle der Füllerlackierung liegt sie bei 10 bis 150, vorzugsweise 10 bis 120, besonders bevorzugt 10 bis 100 und insbesondere 10 bis 90 μm ; im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 μm ; und im Falle der erfindungsgemäßen
20 Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 μm . Es kann aber auch der aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 817 614 A 1 bekannte Mehrschichtaufbau aus einer Elektrotauchlackierung, einer ersten Basislackierung, einer zweiten Basislackierung und einer
25 erfindungsgemäßen Klarlackierung angewandt werden, worin die Gesamtschichtdicke der ersten und zweiten Basislackierung bei 15 bis 40 μm liegt und die Schichtdicke der ersten Basislackierung 20 bis 50% der besagten Gesamtschichtdicke beträgt.

Die Füllerlackschicht, Basislackschicht und erfindungsgemäße Klarlackschicht können thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) gehärtet werden.

- 5 Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Lackschichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung
10 erhöhter Temperaturen bis 90 °C und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchte < 10 g Wasser/kg Luft, insbesondere < 5 g/kg Luft, unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der Lackschichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung.

15

- Die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Hierbei kann die thermische Härtung auch stufenweise erfolgen. Eine weitere bevorzugte
20 Härtungsmethode ist die Härtung mit nahem Infrarot (NIR-Strahlung). Besonders bevorzugt wird ein Verfahren angewandt, bei der der Bestandteil Wasser rasch aus den Nassschichten entfernt wird. Geeignete Verfahren dieser Art werden beispielsweise von Roger Talbert in Industrial Paint & Powder, 04/01, Seiten 30 bis 33, »Curing in Seconds with NIR«,
25 oder in Galvanotechnik, Band 90 (11), Seiten 3098 bis 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken«, beschrieben.

- Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur
30 von 50 bis 200 °C, besonders bevorzugt 60 bis 190 °C und insbesondere

80 bis 180 ° C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 45 min.

Weiterhin wird die Härtung mit aktinischer Strahlung mit UV-Strahlung
5 und/oder Elektronenstrahlen durchgeführt. Vorzugsweise wird hierbei eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm² angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen
10 ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Lackschichten gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas
15 oder einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre gearbeitet werden.

Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT,
20 Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA
25 Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben. Weitere Beispiele geeigneter Verfahren und Vorrichtungen zur Härtung mit aktinischer Strahlung werden in der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1, Spalte 10, Zeilen 31 bis 61, beschrieben.

30 Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen

Bereiche (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, 5 (partiell) ausgehärtet werden.

Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., dass abwechselnd mit UV-Strahlung und 10 Elektronenstrahlung gehärtet wird.

Werden die thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung zusammen angewandt, können diese Methoden gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden 15 alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

20 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen weisen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf, das hinsichtlich der Mechanik, Optik, Korrosionsbeständigkeit und Haftung sehr gut ausgewogen ist. So weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen die vom Markt geforderte hohe optische Qualität und Zwischenschichthaftung auf und 25 werfen keine Probleme wie mangelnde Schweißwasserbeständigkeit, Rissbildung (mudcracking) oder Verlaufsstörungen oder Oberflächenstrukturen in den erfindungsgemäßen Klarlackierungen auf.

Insbesondere weisen die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen 30 einen hervorragenden Metallic-Effekt, einen hervorragenden D.O.I.

(distinctiveness of the reflected image), eine hohe Kratzfestigkeit und eine hervorragende Oberflächenglätte auf.

Demzufolge weisen die erfindungsgemäßen grundierten oder
5 ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfindungsgemäßen
Beschichtung beschichtet sind, bei einem besonders vorteilhaften
anwendungstechnischen Eigenschaftsprofil eine besonders lange
Gebrauchsdauer auf, was sie wirtschaftlich, ästhetisch und technisch
besonders wertvoll macht.

10

Beispiele und Vergleichsversuche

Herstellbeispiele 1.1 und 1.2

15 **Die Herstellung der Dispersionen der erfindungsgemäß zu
verwendenden Copolymerisate (A.1) und (A.2)**

Herstellbeispiel 1.1:

In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit einem Rührer und drei
20 Zulaufgefäßen, wurden 1.361,7 Gewichtsteile deionisiertes Wasser
vorgelegt und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurden bei dieser
Temperatur zur Vorlage drei separate Zuläufe parallel und gleichmäßig
zudosiert. Zulauf 1 bestand aus 24,4 Gewichtsteilen Acrylsäure, 44,0
Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 3,6 Gewichtsteilen 1,1-
25 Diphenylethylen. Zulauf 2 bestand aus 23, Gewichtsteilen einer 25 Gew.-
%igen wäßrigen Ammoniaklösung. Zulauf 3 bestand aus einer Lösung von
5,4 Gewichtsteilen Ammoniumperoxodisulfat in 138,7 Gewichtsteilen
deionisiertem Wasser. Die Zuläufe 1 bis 3 wurden während 30 min
zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch
30 während 1 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wurde es auf 90 °C erhitzt.
Bei dieser Temperatur wurde über einen Zulauf 4 eine Monomermischung

aus 260 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 208 Gewichtsteilen Styrol, 334 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 234,4 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat während 4 h gleichmäßig zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe schloss sich eine zweistündige Nachpolymerisation bei 90 °C an. Die resultierende erfindungsgemäß zu verwendende Dispersion (A.1) wies einen Festkörpergehalt von 41,8 Gew.-% auf..

Das Copolymerisat (A.1) wies bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $< -2 \text{ (}\mu\text{m/s)/(V/cm)}$ auf. Die elektrophoretische Mobilität wurde mit Hilfe der Laser-Doppler-Elektrophorese bestimmt. Dabei wurde als Messgerät ein Zetasizer ® 3000 der Firma Malvern angewandt.

15 Herstellbeispiel 1.2:

Herstellbeispiel 1 wurde wiederholt, nur dass in der zweiten Stufe anstelle der dort beschriebenen Monomermischung eine Monomermischung aus 191,7 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 153,4 Gewichtsteilen Styrol, 93,3 Gewichtsteilen Hydroxypropylmethacrylat, 424,9 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 173,1 Gewichtsteilen Ethylhexylmethacrylat verwendet wurde. Die resultierende erfindungsgemäß zu verwendende Dispersion (A.2) wies einen Festkörpergehalt von 41,7 Gew.-% auf.

Das Copolymerisat (A.2) wies bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $< -2 \text{ (}\mu\text{m/s)/(V/cm)}$ auf.

Herstellbeispiele 2.1 bis 2.3

Die Herstellung von Böhmit-Solen

Herstellbeispiel 2.1:

2,78 Gewichtsteile Böhmit (Disperal ® P 3 der Firma Sasol Germany GmbH) wurden zu 25 Gewichtsteilen verdünnter Salzsäure (0,1 N) gegeben und bei Raumtemperatur solange gerührt, bis das Böhmit
5 vollständig gelöst war. Anschließend wurde die kolloidale Lösung während 5 min in einem Ultraschallbad behandelt. Es resultierte das homogene Böhmit-Sol (2.1).

Herstellbeispiel 2.2:

10 Herstellbeispiel 2.1 wurde wiederholt, nur dass anstelle von Salzsäure 0,1 N Essigsäure verwendet wurde. Es resultierte das homogene Böhmit-Sol (2.2).

Herstellbeispiel 2.3:

15 Herstellbeispiel 2.1 wurde wiederholt, nur dass anstelle von Salzsäure 0,1 N Ameisensäure verwendet wurde. Es resultierte das homogene Böhmit-Sol (2.3).

Herstellbeispiele 3.1 bis 3.4

20

Die Herstellung von Dispersionen von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln (B.1) bis (B.4)

Herstellbeispiel 3.1:

25 Zu 27,78 Gewichtsteilen des Böhmit-Sols (2.1) des Herstellbeispiels 2.1 wurden an 20,8 Gewichtsteile Glycidyoxypropyltriethoxysilan gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Es resultierte das homogene oberflächenmodifizierte Böhmit-Sol (B.1).

30

Herstellbeispiel 3.2:

Herstellbeispiel 3.1 wurde wiederholt, nur dass anstelle des Böhmit-Sols (2.1) des Herstellbeispiels 2.1 das Böhmit-Sol (2.2) des Herstellbeispiels 2.2 verwendet wurde. Es resultierte das oberflächenmodifizierte Böhmit-Sol (B.2).

Herstellbeispiel 3.3:

Herstellbeispiel 3.1 wurde wiederholt, nur dass anstelle des Böhmit-Sols (2.1) des Herstellbeispiels 2.1 das Böhmit-Sol (2.3) des Herstellbeispiels 2.3 verwendet wurde. Es resultierte das oberflächenmodifizierte Böhmit-Sol (B.3).

Herstellbeispiel 3.4:

Zu 27,78 Gewichtsteilen einer wäßrigen Lösung von kationischen stabilisierten Siliziumdioxid-Nanopartikeln (Levasil ® 200S der Firma Bayer AG) wurden 27,8 Gewichtsteile Glycidylxypropyltriethoxysilan gegeben. Das resultierende Reaktionsgemisch wurde während 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Es resultierte das oberflächenmodifizierte Siliziumdioxid-Sol (B.4).

Vergleichsversuche V 1 bis V 4**Die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen V 1 bis V 4**

Die Dispersionen (B.1) bis (B.4) der Herstellbeispiele 3.1 bis 3.4 wurden pneumatisch auf Prüftafeln, die mit einer ausgehärteten Elektrotauchlackierung, Fülllackierung und Basislackierung (vgl. Beispiel 1) beschichtet waren, appliziert. Die resultierenden Klarlackschichten V 1 bis V 4 wurden während 22 min bei 140 °C ausgehärtet. Die resultierenden Klarlackierungen V 1 bis V 4 waren hochkratzfest. Sie

konnten aber nicht in Schichtdicken $> 30 \mu\text{m}$ hergestellt werden, weil sie dann Spannungsrisse aufwiesen.

5 Stahltafeln mit spannungsrisssfreien Klarlackierungen V 1 bis V 4 wurden dem Schwitzwasserkonstantklima-Test unterworfen. Dabei kam es bereits nach 240 h zu einer teilweisen Enthftung.

Beispiel 1

10 **Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

15 Zu 90,25 Gewichtsteilen der Dispersion (B.1) gem. Herstellbeispiel 3.1 wurden 4,75 Gewichtsteile der Dispersion (A.1) gem. Herstellbeispiel 1.1 und 5,0 Gewichtsteile Isopropanol hinzugegeben. Die resultierende Dispersion wurde während 6 h bei Raumtemperatur gerührt.

20 Die erfindungsgemäße Dispersion war völlig lagerstabil. So stieg die Viskosität während der 30-tägigen Lagerung bei Raumtemperatur nur von 0,2 auf 0,4 dPas. Danach konnten noch immer klare, transparente, von Oberflächenstörungen freie, hochkratzfeste Beschichtungen hergestellt werden.

25 Die Dispersion wurde unmittelbar nach ihrer Herstellung pneumatisch auf Prüftafeln appliziert. Dazu wurde sie mit einem üblichen und bekannten Rheologiehilfsmittel auf Polyurethanbasis auf Spritzviskosität (DIN 4-Auslaufbecher: 18 s) eingestellt und gesiebt (Maschenweite $5\mu\text{m}$)

30 Als Prüftafeln wurden Stahltafeln aus Karosseriestahl verwendet, die mit handelsüblicher Zinkphosphatlösung vorbehandelt worden waren. Die Stahltafeln wurden nacheinander mit einer Elektrotauchlackierung einer

Schichtdicke von 18 bis 22 μm (während 15 min bei 175 °C gehärtet), einer konventionellen Füllerlackierung einer Schichtdicke von 35 bis 40 μm (während 20 min bei 160 °C gehärtet) und einer schwarzen Basislackierung einer Schichtdicke von 12 bis 15 μm (während 20 min bei 140 °C gehärtet) beschichtet. Die erfindungsgemäße Dispersion wurde mit einer Fließbecherpistole in mehreren Kreuzgängen pneumatisch appliziert. Die resultierenden Klarlackschichten wurden während 22 min bei 140 °C ausgehärtet und wiesen eine Schichtdicke von 35 μm auf.

- 10 Die resultierenden Klarlackierungen waren frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächendefekten.

Die Klarlackierungen waren steinschlagbeständig (Multischlag: 2 bar, zweimal 500g Stahlschrot: Note 2 bis 3), außerordentlich haftfest
15 (Gitterschnitttest und Tesaabrisstest nach DIN EN ISO 2409: GT0/0), flexibel (Pendelhärte nach König: 83) und hochkratzfest (Delta Glanz nach DIN 67530: nach dem Sandtest 4 Einheiten; nach dem Bürstentest: 0 Einheiten; nach dem Waschstraßensimulationstest: mit Reinigung mit Ethanol 4 Einheiten, ohne Reinigung 23 Einheiten).

20

Beim Sandtest wurde die Lackoberfläche mit Sand belastet (20g Quarz-Silbersand 1,5-2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in
25 Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach
30 DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung):

Bei dem Bürstentest wurden die Prüftafeln mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde. Es wurde die in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, Progress in Organic Coatings, 22 (1993), Seiten 27 - 37, beschriebene
5 Vorschrift angewandt, wobei sie allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde. Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die
10 Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben. Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 μm Maschenweite, Tg 50 °C) gespanntes Radiergummi (4,5 x 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das
15 Auflagegewicht betrug 2000 g. Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radiergummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, dass in einer Zeit von 80 s 80
20 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült, und die Prüftafel wurden mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung).

25

Bei dem Waschstraßensimulationstest wurde eine Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler verwendet (vgl. T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Reportsband 32, Seiten 59 bis 66, 1997).

30

Beispiel 2 und Vergleichsversuch V 5

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung
(Beispiel 2) und einer nicht erfindungsgemäßen
5 Mehrschichtlackierung (Vergleichsversuch V 5)

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Klarlackierung des Beispiels 2 wurde die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 1 verwendet.

- 10 Für die Herstellung der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung des Vergleichsversuchs V 5 wurde die Dispersion (B.1) des Herstellbeispiels 3.1 verwendet.

Die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 1 und die Dispersion
15 (B.1) des Herstellbeispiels 3.1 wurden in Keilform pneumatisch auf Prüftafeln appliziert und ausgehärtet (vgl. zu den Einzelheiten Beispiel 1). Die Schichtdicken lagen bei 10 bis 80 μm . Während die resultierende erfindungsgemäße Klarlackierung selbst bei 80 μm keine Spannungsrisse zeigte, traten diese bei der nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung (V 5)
20 bereits ab einer Schichtdicke von 30 μm auf.

Beispiel 3

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer
25 erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

Zu 90,25 Gewichtsteilen der Dispersion (B.1) gemäß Herstellbeispiel 3.1 wurden 4,75 Gewichtsteile der Dispersion (A.1) gemäß Herstellbeispiel 1.1 und 5 Gewichtsteile n-Butanol gegeben. Die resultierende
30 erfindungsgemäße Dispersion wurde während 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend, wie Beispiel 1 beschrieben, auf die Prüftafeln

appliziert und gehärtet. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Klarlackierungen (3) wiesen die gleichen hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften auf wie die Klarlackierungen der Beispiele 1 und 2.

5

Beispiel 4

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

10

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei anstelle von Butanol Propanol verwendet wurde. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Klarlackierungen wiesen die gleichen hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften auf wie die Klarlackierungen (1) bis (3) der Beispiele 1 bis

15 3.

Beispiel 5

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

20

Beispiel 4 wurde wiederholt, dass anstelle von Butanol Isobutanol verwendet wurde. Die erhaltenen erfindungsgemäßen Klarlackierungen wiesen die gleichen hervorragenden anwendungstechnischen Eigenschaften auf wie die Klarlackierungen der Beispiele 1 bis 4.

25

Beispiel 6

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

30

Zu 81,75 Gewichtsteilen der Dispersion (B.2) des Herstellbeispiels 3.2 wurden 13,25 Gewichtsteile der Dispersion (A.2) des Herstellbeispiels 1.2 und 5 Gewichtsteile Isopropanol zugegeben. Die resultierende erfindungsgemäße Dispersion wurde während 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend, in Beispiel 1 beschrieben, auf die Prüftafeln appliziert und gehärtet.

Es resultierten erfindungsgemäße Klarlackierungen einer Schichtdicke von 35 µm, die frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächenstörungen waren. Sie waren außerdem außergewöhnlich kratzfest, was anhand des Stahlwolle-Kratztests (Note 1) untermauert wurde.

Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 h bei Raumtemperatur gelagert.

Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu verkannten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierungen geführt.

Bei jeder Prüfung wurden 10 Doppelhübe in einer Zeit von etwa 15 s ausgeführt. Nach jeder zehnten Einzelprüfung wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von den Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter Kunstlicht ausgewertet und wie folgt benotet:

Note Schädigungsbild

- 1 nicht vorhanden
- 5 2 geringen
- 3 mäßig
- 4 mäßig bis mittel
- 5 stark
- 6 sehr stark

10

Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach Versuchsende.

Beispiel 7

- 15 **Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

Beispiel 6 wurde wiederholt, nur dass anstelle der Dispersion (B.2) des Herstellbeispiels 3.2 die Dispersion (B.3) des Herstellbeispiels 3.3
20 verwendet wurde. Es wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse wie bei Beispiel 6 erhalten.

Beispiel 8

- 25 **Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

Beispiel 6 wurde wiederholt, nur dass anstelle der Dispersion (B.2) des Herstellbeispiels 3.2 die Dispersion (B.4) des Herstellbeispiels 3.4
30 verwendet wurde. Es wurden die gleichen hervorragenden Ergebnisse wie bei den Beispielen 6 und 7 erhalten.

Beispiel 9**Die Herstellung einer erfindungsgemäßen farbgebenden
5 Mehrschichtlackierung nach dem Nass-in-nass-Verfahren**

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur dass die Wasserbasislackschicht vor der Applikation der erfindungsgemäßen Dispersion nicht ausgehärtet, sondern während 10 min bei 100 °C vorgetrocknet wurde. Anschließend wurden
10 die Wasserbasislackschicht und die erfindungsgemäße Klarlackschicht während 20 Minuten bei 140 °C gemeinsam ausgehärtet.

Die Schichtdicke der erfindungsgemäßen Klarlackierung lag bei 35 µm. Sie war frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächenstörungen.
15 Der Glanz nach DIN 67530 lag bei über 90 Einheiten. Sie war außerordentlich kratzfest (Stahlwolle-Kratztest: Note 1).

Beispiele 10**20 Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung**

Herstellbeispiel 3.1 wurde wiederholt, nur dass der durch die Kondensation entstandene Alkohol aus dem Böhmit-Sol (3.1) des
25 Herstellbeispiels 3.1 durch Vakuumdestillation bei maximal 40 °C Wasserbadtemperatur entfernt wurde.

Zu 90,25 Gewichtsteilen des alkoholfreien Böhmit-Sols wurden 4,75 Gewichtsteile der Dispersion (A.1) des Herstellbeispiels 1.1 und 5
30 Gewichtsteile Isopropanol gegeben. Die resultierende erfindungsgemäße Dispersion wurde während 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Sie wies

einen Gehalt an flüchtigen organischen Stoffen von nur 5 Gew.-% auf. Anschließend wurde sie, wie Beispiel 1 beschrieben, auf Prüftafeln appliziert und ausgehärtet. Die resultierende erfindungsgemäße Klarlackierung der Mehrschichtlackierung wies eine Schichtdicke von 35 μm auf und war frei von Spannungsrissen und anderen Oberflächenstörungen.

Beispiele 11 bis 14

10 Die Herstellung erfindungsgemäßer Dispersionen und erfindungsgemäßer Mehrschichtlackierungen

Die Beispiele 1 und 3 bis 5 wurden wiederholt, nur dass anstelle der Dispersion (A.1) des Herstellbeispiels 1.1 die Dispersion (A.2) des Herstellbeispiels 1.2 verwendet wurden.

Die resultierenden erfindungsgemäßen Dispersionen der Beispiele 11 bis 14 wurden, wie Beispiel 1 beschrieben, auf Prüftafeln appliziert und gehärtet. Es wurden bei den erfindungsgemäßen Klarlackierungen der Beispiele 11 bis 14 einer Schichtdicke von 35 μm dieselben hervorragenden Ergebnisse wie in den Beispielen 1 und 3 bis 5 erhalten. Insbesondere waren die erfindungsgemäßen Klarlackierungen der Beispiele 11 bis 14 hochkratzfest (Stahlwolle-Kratztest: Note 1).

25 Beispiel 15

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung auf Glas

30 Zu 81,75 Gewichtsteilen der Dispersion (B.1) gemäß Herstellbeispiel 3.1 wurden 13,25 Gewichtsteile der Dispersion (A.2) des Herstellbeispiels 1.2

und 5 Gewichtsteile Isopropanol gegeben. Die resultierende erfindungsgemäße Dispersion wurde während 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde sie mit einer Rakel auf entfettete Glassubstrate appliziert und während 22 min bei 140 °C gehärtet. Die Schichtdicke der resultierenden Klarlackierung lag bei 35 µm. Es waren keine Spannungsrissen oder andere Oberflächenstörungen zu beobachten. Die Kratzfestigkeit war hervorragend (Stahlwolle-Kratztest: Note 1).

10 Beispiel 16

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung auf Kunststoff

15 Die erfindungsgemäße Dispersion des Beispiels 15 wurde mit 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, des Verlaufmittels Byk ® 301 der Firma Byk Chemie versetzt. Die resultierende Dispersion wurde pneumatisch auf beflamnte Polycarbonatsubstrate (Makrolon ® der Firma Bayer AG) appliziert und während 22 min bei 140 °C gehärtet.

20

Die beschichteten und die unbeschichteten Polycarbonatsubstrate wurden dem Stahlwolle-Kratztest unterworfen. Die mit der erfindungsgemäßen Klarlackierung beschichteten Polycarbonatsubstrate wiesen keine sichtbaren Beschädigungen auf (Note 1), wogegen die unbeschichteten Polycarbonatsubstrate zerkratzt waren (Note 5).

25

Beispiel 17

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Dispersion und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung auf Kunststoff

30

Beispiel 16 wurde wiederholt, nur dass anstelle der Polycarbonatsubstrate beflammte Substrate aus Polybutylenterephthalat (PBTP) verwendet wurden. Es wurden dieselben vorteilhaften Ergebnisse wie in Beispiel 16 erhalten.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines pH-Wertes von 2 bis 7, enthaltend
 - 5 (A) mindestens ein quellbares Polymer oder Oligomer mit anionischen und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen,
 - 10 (B) oberflächenmodifizierte, kationisch stabilisierte, anorganische Nanopartikel mindestens einer Art und
 - (C) mindestens ein Amphiphil.
2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 dass sie, bezogen auf ihre Gesamtmenge, einen Festkörper von bis zu 60 Gew.-% aufweist.
3. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass sie, bezogen auf die Summe (A) + (B) + (C),
20
 - 1 bis 30 Gew.-% (A),
 - 60 bis 98 Gew.-% (B) und
 - 25 - 1 bis 10 Gew.-% (C)enthält.
4. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
30 gekennzeichnet, dass die Polymeren und Oligomeren (A) aus der Gruppe, bestehend aus anionischen und/oder potenziell

anionischen funktionellen Gruppen enthaltenden Polymeren und Oligomeren, die bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $\leq -0,5$ ($\mu\text{m/s}/(\text{V/cm})$) aufweisen, ausgewählt werden.

5 5. Wässrige Dispersion nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren und Oligomeren (A) bei pH-Werten von 2 bis 7 eine elektrophoretische Mobilität $\leq -2,0$ ($\mu\text{m/s}/(\text{V/cm})$) aufweisen.

10 6. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymeren und Oligomeren (A) aus der Gruppe der Copolymerisate, die durch die zwei- oder mehrstufige, kontrollierte radikalische Copolymerisation in einem wässrigen oder einem organischen Medium erhältlich sind, wobei man

15 (1) in einer ersten Stufe

(a) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer und

20 (b) mindestens ein vom olefinisch ungesättigten Monomer (a) verschiedenes olefinisch ungesättigtes Monomer der allgemeinen Formel I



25 worin die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der
30 Maßgabe, dass mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-,

Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen;

copolymerisiert, wonach man

5

- (2) in einer zweiten Stufe mindestens ein weiteres Monomer (a) in der Gegenwart des in der ersten Stufe gebildeten Copolymerisats nach Zugabe geringer Mengen oder ohne Zugabe von radikalischen Initiatoren (co)polymerisiert;

10

ausgewählt werden.

7. Wässrige Dispersion nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate (A) herstellbar sind, indem man in der ersten Stufe (1) mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einem mindestens eine anionische und/oder potenziell anionische funktionelle Gruppe enthaltenden Monomer (a) zu einem Copolymerisat umsetzt.

15

8. Wässrige Dispersion nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate (A) herstellbar sind, indem man in der ersten Stufe (1) mindestens ein Monomer (b) mit mindestens einem mindestens eine nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppe enthaltenden Monomer (a) zu einem Copolymerisat umsetzt.

25

9. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate (A) herstellbar sind, indem man in mindestens einer weiteren Stufe (2) das in Stufe (1) resultierende Copolymerisat mit mindestens einem Monomer (a)

30

umsetzt, das keine anionische und/oder potenziell anionische und/oder nicht-ionische hydrophile funktionelle Gruppen enthält.

10. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die potenziell anionischen und die anionischen funktionellen Gruppen aus der Gruppe, bestehend aus Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäuregruppen, sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureestergruppen sowie Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-, Sulfatester- und Phosphatestergruppen, ausgewählt werden.

11. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppen Polyethylenoxidgruppen sind.

12. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate (A) aus der Gruppe, bestehend aus den in einem wässrigen Medium herstellbaren Copolymerisaten, ausgewählt werden.

13. Wässrige Dispersion nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Copolymerisate (A) herstellbar sind, indem man

(1) in einer ersten Stufe

(a) mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer mit mindestens einer anionischen und/oder potenziell anionischen und/oder nicht-ionischen hydrophilen funktionellen Gruppe und

- (b) mindestens ein vom olefinisch ungesättigten Monomer
(a) verschiedenes Monomer

in dem wässrigen Medium copolymerisiert, wonach man

5

- (2) unmittelbar anschließend in mindestens einer weiteren Stufe
mindestens ein weiteres, vom Monomeren (a) der Stufe (1)
verschiedenes Monomer (a) mit dem in der Stufe (1)
gebildeten Copolymerisat blockmischpolymerisiert,

10

wobei das in Stufe (1) eingesetzte wässrige Medium mindestens
die Gesamtmenge des wässrigen Mediums bildet, in dem das
Copolymerisat dispergiert ist.

- 15 14. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch
gekennzeichnet, dass die anorganischen Nanopartikel (B) aus der
Gruppe, bestehend aus Haupt- und Nebengruppen-Metallen und
deren Verbindungen, ausgewählt werden.

- 20 15. Wässrige Dispersion nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet,
dass die Haupt- und Nebengruppen-Metalle aus den Metallen der
dritten bis fünften Hauptgruppe, der dritten bis sechsten sowie der
ersten und zweiten Nebengruppe des Periodensystems der
Elemente sowie den Lanthaniden, ausgewählt werden.

25

16. Wässrige Dispersion nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet,
dass die Metalle aus der Gruppe, bestehend aus Bor, Aluminium,
Gallium, Silizium, Germanium, Zinn, Arsen, Antimon, Silber, Zink,
Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän,
30 Wolfram und Cer, ausgewählt werden.

17. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Verbindungen der Metalle um Oxide, Oxidhydrate, Sulfate oder Phosphate handelt.
- 5 18. Wässrige Dispersion nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle und ihre Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Silber, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydrat, Titandioxid, Zirkoniumoxid und Ceroxid, ausgewählt werden.
- 10 19. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel (B) mit mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel II:



worin die Indizes und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 20 S reaktive funktionelle Gruppe;
- L mindestens zweibindige organische verknüpfende Gruppe;
- H hydrolysierbare einbindige Gruppe oder hydrolysierbares Atom;
- 25 M zwei- bis sechswertiges Hauptgruppen- und Nebengruppen-Metall;
- R einbindiger organischer Rest;
- 30 o eine ganze Zahl von 1 bis 5;

$m + n$

+ p eine ganze Zahl von 2 bis 6;

5 p eine ganze Zahl von 1 bis 6

m

und n Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 5;

10 modifiziert sind.

20. Wässrige Dispersion nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet,
dass die reaktive funktionelle Gruppe S aus der Gruppe, bestehend
aus (S 1) reaktiven funktionellen Gruppen, die mindestens eine mit
15 aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthalten, und (S 2)
reaktiven funktionellen Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art ("mit sich
selbst") und/oder mit komplementären reaktiven funktionellen
Gruppen Reaktionen eingehen, ausgewählt werden.

20 21. Wässrige Dispersion nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet,
dass M = Aluminium oder Silizium.

22. Wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Amphiphile (C) aus der Gruppe,
bestehend aus Monoalkoholen und aliphatischen Polyolen,
ausgewählt werden.

23. Wässrige Dispersion nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet,
30 dass die Monoalkohole (C) aus der Gruppe, bestehend aus
Monoalkoholen mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen im Molekül, und die

aliphatischen Polyole (C) aus der Gruppe, bestehend aus Diolen mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen im Molekül, ausgewählt werden.

24. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 für das Lackieren oder Beschichten von Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Fahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln, im Rahmen der industriellen Lackierung für das Lackieren von Kunststoffteilen, insbesondere von transparenten Kunststoffteilen, Kleinteilen, Coils, Container, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware sowie für das Beschichten von Hohlglasartikeln.
25. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 23 für die Herstellung von Formteilen und selbsttragenden Folien.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Patent Application No
PCT/EP 03/04646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J3/21 C09D5/02 C09D7/12 C09D133/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 069 375 A (STORROW RICHARD R ET AL) 18 December 1962 (1962-12-18) column 1, line 11-20 column 1, line 57 -column 5, line 25 column 6, line 46 -column 7, line 6 column 7, line 19 -column 11, line 65; claims; examples ---	1,2,4,5, 10, 14-18, 22-25
X	WO 97 12945 A (CABOT CORP) 10 April 1997 (1997-04-10) page 1, line 5-7 page 2, line 7 -page 5, line 6; claims; examples I,11,VII-IX ---	1-5,10, 22-24
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2003

Date of mailing of the international search report

19/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Otegui Rebollo, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/04646

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 246 624 A (MILLER DENNIS G ET AL) 21 September 1993 (1993-09-21) column 2, line 19 -column 4 ---	1-25
X	WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); KRUG HERBERT (DE);) 9 May 1997 (1997-05-09) page 1, last paragraph -page 10, paragraph 4 page 11, paragraph 5 -page 12, paragraph 1; claims ---	1-25
X	WO 01 53107 A (KIMBERLY CLARK CO) 26 July 2001 (2001-07-26) page 2, line 26 -page 6, line 4; claims; tables ---	1-3, 14-18, 22,23
A	WO 99 52964 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKER GERHARD (DE); SCHIRRA HERMANN) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application page 6, line 1 -page 8, line 20 ---	1-25
P,X	WO 02 055186 A (QUANTUM DOT CORP) 18 July 2002 (2002-07-18) page 4, line 19 -page 7, line 4 page 7, line 20 -page 8, line 5 page 16, line 1 -page 27, line 27; claims; examples ---	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04646

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3069375	A	18-12-1962	BE 571746 A CH 390542 A FR 1211078 A GB 870945 A NL 109616 C NL 231902 A	15-04-1965 14-03-1960 21-06-1961
WO 9712945	A	10-04-1997	AU 7390296 A WO 9712945 A1 US 5836538 A	28-04-1997 10-04-1997 17-11-1998
US 5246624	A	21-09-1993	AU 625980 B2 AU 5201090 A BE 1002854 A3 BR 9001302 A CA 2012719 A1 CN 1045754 A , B DE 4006392 A1 FR 2644768 A1 GB 2229432 A , B IT 1239546 B JP 2949633 B2 JP 3060420 A KR 148692 B1	23-07-1992 27-09-1990 02-07-1991 02-04-1991 21-09-1990 03-10-1990 27-09-1990 28-09-1990 26-09-1990 05-11-1993 20-09-1999 15-03-1991 17-08-1998
WO 9716479	A	09-05-1997	DE 19540623 A1 AU 7496096 A WO 9716479 A1	07-05-1997 22-05-1997 09-05-1997
WO 0153107	A	26-07-2001	US 2002004121 A1 AU 3649201 A CA 2390040 A1 EP 1254029 A2 WO 0153107 A2	10-01-2002 31-07-2001 26-07-2001 06-11-2002 26-07-2001
WO 9952964	A	21-10-1999	DE 19816136 A1 AU 3813899 A BR 9909521 A CA 2327312 A1 CN 1301277 T WO 9952964 A2 EP 1086162 A2 HU 0101496 A2 JP 2002511509 T NO 20004877 A PL 343590 A1	14-10-1999 01-11-1999 12-12-2000 21-10-1999 27-06-2001 21-10-1999 28-03-2001 28-08-2001 16-04-2002 28-09-2000 27-08-2001
WO 02055186	A	18-07-2002	US 2002045045 A1 CA 2424082 A1 EP 1326704 A2 WO 02055186 A2	18-04-2002 18-07-2002 16-07-2003 18-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04646

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J3/21 C09D5/02 C09D7/12 C09D133/02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 069 375 A (STORROW RICHARD R ET AL) 18. Dezember 1962 (1962-12-18) Spalte 1, Zeile 11-20 Spalte 1, Zeile 57 -Spalte 5, Zeile 25 Spalte 6, Zeile 46 -Spalte 7, Zeile 6 Spalte 7, Zeile 19 -Spalte 11, Zeile 65; Ansprüche; Beispiele ---	1,2,4,5, 10, 14-18, 22-25
X	WO 97 12945 A (CABOT CORP) 10. April 1997 (1997-04-10) Seite 1, Zeile 5-7 Seite 2, Zeile 7 -Seite 5, Zeile 6; Ansprüche; Beispiele I,11,VII-IX --- -/-	1-5,10, 22-24
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie </div> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. August 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/08/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter Otegui Rebollo, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04646

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 246 624 A (MILLER DENNIS G ET AL) 21. September 1993 (1993-09-21) Spalte 2, Zeile 19 -Spalte 4	1-25
X	WO 97 16479 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;MENNIG MARTIN (DE); KRUG HERBERT (DE);) 9. Mai 1997 (1997-05-09) Seite 1, letzter Absatz -Seite 10, Absatz 4 Seite 11, Absatz 5 -Seite 12, Absatz 1; Ansprüche	1-25
X	WO 01 53107 A (KIMBERLY CLARK CO) 26. Juli 2001 (2001-07-26) Seite 2, Zeile 26 -Seite 6, Zeile 4; Ansprüche; Tabellen	1-3, 14-18, 22,23
A	WO 99 52964 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;JONSCHKE GERHARD (DE); SCHIRRA HERMANN) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 1 -Seite 8, Zeile 20	1-25
P,X	WO 02 055186 A (QUANTUM DOT CORP) 18. Juli 2002 (2002-07-18) Seite 4, Zeile 19 -Seite 7, Zeile 4 Seite 7, Zeile 20 -Seite 8, Zeile 5 Seite 16, Zeile 1 -Seite 27, Zeile 27; Ansprüche; Beispiele	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04646

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3069375	A	18-12-1962	BE 571746 A	
			CH 390542 A	15-04-1965
			FR 1211078 A	14-03-1960
			GB 870945 A	21-06-1961
			NL 109616 C	
			NL 231902 A	
WO 9712945	A	10-04-1997	AU 7390296 A	28-04-1997
			WO 9712945 A1	10-04-1997
			US 5836538 A	17-11-1998
US 5246624	A	21-09-1993	AU 625980 B2	23-07-1992
			AU 5201090 A	27-09-1990
			BE 1002854 A3	02-07-1991
			BR 9001302 A	02-04-1991
			CA 2012719 A1	21-09-1990
			CN 1045754 A ,B	03-10-1990
			DE 4006392 A1	27-09-1990
			FR 2644768 A1	28-09-1990
			GB 2229432 A ,B	26-09-1990
			IT 1239546 B	05-11-1993
			JP 2949633 B2	20-09-1999
			JP 3060420 A	15-03-1991
			KR 148692 B1	17-08-1998
WO 9716479	A	09-05-1997	DE 19540623 A1	07-05-1997
			AU 7496096 A	22-05-1997
			WO 9716479 A1	09-05-1997
WO 0153107	A	26-07-2001	US 2002004121 A1	10-01-2002
			AU 3649201 A	31-07-2001
			CA 2390040 A1	26-07-2001
			EP 1254029 A2	06-11-2002
			WO 0153107 A2	26-07-2001
WO 9952964	A	21-10-1999	DE 19816136 A1	14-10-1999
			AU 3813899 A	01-11-1999
			BR 9909521 A	12-12-2000
			CA 2327312 A1	21-10-1999
			CN 1301277 T	27-06-2001
			WO 9952964 A2	21-10-1999
			EP 1086162 A2	28-03-2001
			HU 0101496 A2	28-08-2001
			JP 2002511509 T	16-04-2002
			NO 20004877 A	28-09-2000
			PL 343590 A1	27-08-2001
WO 02055186	A	18-07-2002	US 2002045045 A1	18-04-2002
			CA 2424082 A1	18-07-2002
			EP 1326704 A2	16-07-2003
			WO 02055186 A2	18-07-2002

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)